

**CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)**

Applicant(s): Toshimichi MAKII et al.

Docket No.

2003JP323

Serial No.

10/575,338

Filing Date

April 10, 2006

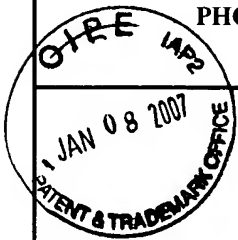
Examiner

To Be Assigned

Group Art Unit

1752

Invention: **THICK FILM OR ULTRATHICK FILM RESPONSIVE CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE  
PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION**

I hereby certify that this JP 2001-281863 A - 15 Pages*(Identify type of correspondence)*

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on

January 5, 2007*(Date)*MARIA T. SANCHEZ*(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)*  
*(Signature of Person Mailing Correspondence)***Note: Each paper must have its own certificate of mailing.**

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-281863

(P2001-281863A)

(43)公開日 平成13年10月10日(2001.10.10)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 J 5/18	C E R	C 0 8 J 5/18	C E R 2 H 0 9 6
C 0 8 L 29/10		C 0 8 L 29/10	4 F 0 7 1
101/02		101/02	4 J 0 0 2
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-90853(P2000-90853)

(22)出願日 平成12年3月29日(2000.3.29)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 太田 克

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72)発明者 伊藤 淳史

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74)代理人 100100985

弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物およびメッキ造形物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 特に、メッキ中およびメッキ後の水洗・乾燥によってもパターンにクラックを生じることがなく、パンプあるいは配線等の厚膜のメッキ造形物を精度よく形成することができ、かつ感度、解像度等にも優れたポジ型感放射線性樹脂組成物、並びに当該組成物を用いるメッキ造形物の製造方法を提供する。

【解決手段】 (A)酸により解離して酸性官能基を生じる酸解離性官能基を有する重合体、(B)ポリ(ビニル低級アルキルエーテル)、(C)放射線の照射により酸を発生する成分および(D)有機溶剤を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物。この組成物は、ポジ型感放射線性樹脂膜としても使用される。メッキ造形物は、基板上に前記組成物または樹脂膜から形成されたパターンを鋳型として電解メッキする工程を経て製造される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 酸により解離して酸性官能基を生じる酸解離性官能基を有する重合体、(B) ポリ(ビニル低級アルキルエーテル)、(C) 放射線の照射により酸を発生する成分および(D) 有機溶剤を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 酸により解離して酸性官能基を生じる酸解離性官能基を有する重合体と(B) ポリ(ビニル低級アルキルエーテル)との合計を100重量部としたときに、(B) ポリ(ビニル低級アルキルエーテル)の含有量が5~60重量部、(C) 放射線の照射により酸を発生する成分の含有量が0.1~20重量部、並びに(D) 有機溶剤の含有量が20~400重量部である請求項1に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】 (B) ポリ(ビニル低級アルキルエーテル)のポリスチレン換算重量平均分子量が1,000~200,000である請求項1または請求項2に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】 (A) 酸により解離して酸性官能基を生じる酸解離性官能基を有する重合体中の該酸解離性官能基が解離して発生する酸解離物質の1気圧における沸点が20℃以上であることを特徴とする請求項1~3の何れかに記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項5】 (イ) 請求項1~4の何れかに記載のポジ型感放射線性樹脂組成物を、表面に導電層を有する基板上に塗布したのち乾燥して樹脂膜を形成する工程、

(ロ) 該樹脂膜に所定の形状に放射線を照射後加熱し、さらに現像してパターンを形成する工程、(ハ) 基板上に形成された該パターンを鋳型とし所定厚さに電解メッキしてメッキ造形物を形成する工程、(ニ) 基板から樹脂膜部分を剥離する工程、および(ホ) 基板上のメッキ造形物を形成した領域以外の導電層を除去する工程を経てなることを特徴とするメッキ造形物の製造方法。

【請求項6】 請求項1~4の何れかに記載のポジ型感放射線性樹脂組成物を支持体フィルム上に塗布して乾燥したのち、該支持体フィルムを剥離することにより形成されてなるポジ型感放射線性樹脂膜。

【請求項7】 (イ) 請求項6に記載のポジ型感放射線性樹脂膜を、表面に導電層を有する基板上に積層する工程、(ロ) 積層された樹脂膜に所定の形状に放射線を照射後加熱し、さらに現像してパターンを形成する工程、(ハ) 基板上に形成された該パターンを鋳型とし所定厚さに電解メッキしてメッキ造形物を形成する工程、(ニ) 基板から樹脂膜部分を剥離する工程、および(ホ) 基板上のメッキ造形物を形成した領域以外の導電層を除去する工程を経てなることを特徴とするメッキ造形物の製造方法。

【請求項8】 基板上に形成または積層された樹脂膜の膜厚が20~100μmであることを特徴とする請求項5または請求項7のメッキ造形物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポジ型感放射線性樹脂組成物およびメッキ造形物の製造方法に関わり、さらに詳しくは、酸解離性官能基を有する重合体およびポリ(ビニル低級アルキルエーテル)を樹脂成分として含有するポジ型感放射線性樹脂組成物、並びに当該ポジ型感放射線性樹脂組成物を用いる、集積回路素子に実装する際のバンパあるいは配線等として好適なメッキ造形物の製造方法に関わる。

## 【0002】

【従来の技術】近年、集積回路素子の微細化に伴い、大規模集積回路(LSI)の高集積化およびASICと呼ばれる特定用途に適合させた集積回路への移行が急激に進んでおり、そのためLSIを電子機器に搭載するための多ピン薄膜実装が必要とされとされ、テープ・オートメーテッド・ボンディング(TAB)方式やフリップチップ方式によるベアチップ実装などが採用されてきている。このような多ピン薄膜実装法では、接続用端子として、バンパと呼ばれる高さ10μm以上の突起電極が基板上に高精度に配置されることが必要であり、今後LSIのさらなる高集積化に対応して、バンパの高精度化がより一層必要になってきている。このバンパは現在、以下のような手順で加工されている。すなわち、LSI素子が加工されたウェハー上に、導電層となるバリアメタルを積層し、感放射線性樹脂組成物、いわゆるレジストを塗布して乾燥する。次いで、バンパを形成する部分が開口するように、マスクを介して放射線を照射(以下、「露光」という。)したのち現像して、パターンを形成する。その後、このパターンを鋳型として、電解メッキにより金や銅等の電極材料を析出させる。次いで、樹脂部分を剥離したのち、バリアメタルをエッチングにより除去する。その後、ウェハーからチップが方形に切り出されて、TAB等のパッケージングやフリップチップ等の実装工程に移っていく。

【0003】前述したバンパの一連の加工工程においては、レジストに対して、以下のような特性が要求されている。

- ・ 20μm以上の均一な厚みの塗膜が形成できること。
- ・ バンパの狭ピッチ化に対応するために解像性が高いこと。
- ・ 鋳型となるパターンの側壁が垂直に近く、パターンがマスク寸法に忠実であること。
- ・ 工程の生産効率を高めるために、高感度で現像性の良いこと。
- ・ メッキ液に対する良好な濡れ性を有していること。
- ・ メッキ時にレジスト成分がメッキ液中に溶出してメッキ液を劣化させることがないこと。
- ・ メッキ時にメッキ液が基板とレジストとの界面にし

み出さないように、基板に対して高い密着性を有すること。

- ・ メッキの成長応力に抗しうる十分な強度を有し、鑄型となるパターン形状を忠実に転写し、かつマスク寸法に忠実なメッキ造形物を形成できること。

- ・ メッキ中、およびメッキ後に基板を水洗し乾燥したときに、塗膜にクラックが発生しないこと。

- ・ メッキ後は、剥離液により容易に剥離されること。

【0004】従来、バンプ加工用レジストとしては、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド基含有化合物を主成分とするネガ型感放射線性樹脂組成物（特開平10-207067号公報参照）が用いられているが、このレジストは、パターン形状が順テーパー状となり、垂直な側壁を有するパターンが得られず、また感度が低いため露光時間が長くなり、生産効率が低いという問題点があった。しかも、このレジストは、メッキの成長応力に対する強度が不十分で、レジストから形成したパターンにクラックが発生しやすいなどの問題があり、さらに解像度や、厚膜のメッキ析出物のマスク寸法に対する忠実性の点でも十分とはいえなかった。また、ノボラック樹脂やポリビニルフェノールと、アジド化合物あるいはジアゾ化合物とを含むレジストに、ポリ（ビニル低級アルキルエーテル）を配合することにより、塗膜に柔軟性を付与できることが知られている（特公昭63-63892号公報、特公昭60-12621号公報参照）。しかしながら、これらのレジストも、前記特開平10-207067号公報のレジストと同様に、パターン形状、感度、解像度、厚膜のメッキ析出物のマスク寸法に対する忠実性等の面で満足できないものである。

【0005】一方、薄膜用のレジストとして、酸により解離して酸性官能基を生じる酸解離性官能基を有する樹脂と、放射線の照射により酸を発生する成分とを含有する、高感度、高解像度の化学増幅型のポジ型レジストが多数知られている。しかしながら、これらの化学増幅型のポジ型レジストからメッキ造形物を形成しようとする、メッキ液中に、あるいはメッキ後に基板を水洗し乾燥したときに、メッキの成長応力による内部応力の蓄積、レジストパターンが置かれる環境変化（例えば、温度の変化、乾燥状態の変化等）などにより、レジストパターンにクラックが発生するという問題がある。そして、メッキ中のレジストパターンにクラックが生じると、メッキ液がしみ出して、メッキ析出物の変形につながる。また、メッキ後のレジストパターンにクラックが生じると、検査でメッキ膜厚が不足していることが判明しても、再メッキすることができず、経済性と生産性の面で大きな痛手を被ることになる。これに対し、化学増幅型のポジ型レジストに用いられるベース樹脂の分子量を下げたり、あるいはガラス転移点を下げたりすることにより、前述したクラックの発生は防止できるようになるが、今度は、メッキの成長応力が大きいメッキ液中、

あるいはメッキ温度が65℃を超えるようなメッキ条件下では、レジストパターンが軟化あるいは膨潤して、メッキ析出物の形状が所定の形状から大きくずれるという問題を生じる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術における前記問題点に鑑み、バンプなどの加工用レジストとして使用される感放射線性樹脂組成物の構成成分について鋭意検討した結果なされたものであり、その課題は、特に、メッキ中およびメッキ後の水洗・乾燥によってもレジストパターンにクラックを生じることがなく、バンプあるいは配線等の厚膜のメッキ造形物を精度よく形成することができ、かつ感度、解像度等にも優れたポジ型感放射線性樹脂組成物、並びに当該ポジ型感放射線性樹脂組成物を用いるメッキ造形物の製造方法を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、第一に、（A）酸により解離して酸性官能基を生じる酸解離性官能基を有する重合体、（B）ポリ（ビニル低級アルキルエーテル）、（C）放射線の照射により酸を発生する成分および（D）有機溶剤を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物、により達成される。

【0008】本発明によると、前記課題は、第二に、（イ）前記ポジ型感放射線性樹脂組成物を、表面に導電層を有する基板上に塗布したのち乾燥して樹脂膜を形成する工程、（ロ）該樹脂膜に所定の形状に露光後加熱し、さらに現像してパターンを形成する工程、（ハ）基板上に形成された該パターンを鑄型とし所定厚さに電解メッキしてメッキ造形物を形成する工程、（ニ）基板から樹脂膜部分を剥離する工程、および（ホ）基板上のメッキ造形物を形成した領域以外の導電層を除去する工程を経てなることを特徴とするメッキ造形物の製造方法、により達成される。

【0009】本発明によると、前記課題は、第三に、前記ポジ型感放射線性樹脂組成物を支持体フィルム上に塗布して乾燥したのち、該支持体フィルムを剥離することにより形成されてなるポジ型感放射線性樹脂膜、により達成される。

【0010】本発明によると、前記課題は、第四に、（イ）前記ポジ型感放射線性樹脂膜を、表面に導電層を有する基板上に積層する工程、（ロ）積層された樹脂膜に所定の形状に露光後加熱し、さらに現像してパターンを形成する工程、（ハ）基板上に形成された該パターンを鑄型とし所定厚さに電解メッキしてメッキ造形物を形成する工程、（ニ）基板から樹脂膜部分を剥離する工程、および（ホ）基板上のメッキ造形物を形成した領域以外の導電層を除去する工程を経てなることを特徴とするメッキ造形物の製造方法、により達成される。

【0011】本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、

それに含有される露光により酸を発生する成分（以下、「感放射線性酸発生剤」という。）に露光することにより酸が発生し、この酸の触媒作用により、当該ポジ型感放射線性樹脂組成物からなる樹脂膜（すなわちレジスト被膜）中で化学反応（例えば極性の変化、化学結合の分解、架橋反応等）が生起することにより、現像液に対する溶解性が露光部において変化する現象を利用して、パターンを形成するものである。このパターンの形成機構をさらに説明すると、次のとおりである。感放射線性酸発生剤への露光により発生した酸の触媒作用により、ポジ型感放射線性樹脂組成物に含まれる酸解離性官能基を有する重合体中の該酸解離性官能基が解離して酸性官能基を生じ、その結果重合体のアルカリ現像液に対する溶解性が露光部において増大する。また、この酸解離性官能基の解離は、露光後に加熱（Post Exposure Bake、以下、「PEB」という。）することにより促進される。この酸解離性官能基の解離によって新たに発生した酸は次の解離に触媒作用を及ぼし、酸解離性官能基の解離と酸の発生が次々と“増幅”されることになる。このような化学増幅作用を利用することにより、所定のパターンが高感度（すなわち低露光量）かつ高解像度に形成されるのである。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。

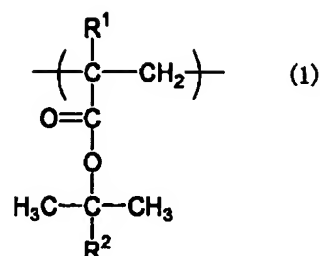
#### 重合体（A）

本発明に用いられる酸により解離して酸性官能基を生じる酸解離性官能基を有する重合体（以下、「重合体（A）」という。）としては、酸により解離して、例えばカルボキシ基、フェノール性水酸基等の酸性官能基を生成する酸解離性官能基を有する限り特に限定されるものではないが、前記酸解離性官能基を有するラジカル重合性単量体（以下、「単量体（I）」という。）の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位（以下、「酸解離性繰返し単位」という。）を含有する重合体が好ましい。

【0013】酸解離性繰返し単位のうち、酸により解離してカルボキシ基を生成する繰返し単位としては、例えば、 $\alpha$ -ブチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロピラニル（メタ）アクリレート、2- $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル（メタ）アクリレート、2-ベンジルオキシカルボニルエチル（メタ）アクリレート、2-メチルアダマンチル（メタ）アクリレート、1, 1-ジメチル-3-オキソブチル（メタ）アクリレート、 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメトキシスチレンの重合性不飽和結合が開裂した単位や、下記一般式（1）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（1）」という。）等を挙げることができる。

【0014】

【化1】



〔一般式（1）において、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^2$  は置換されてもよい炭素数6～20の1価の脂環族基または置換されてもよい炭素数6～20の1価の芳香族基を示す。〕

【0015】一般式（1）において、 $\text{R}^2$  の置換されてもよい炭素数6～20の1価の脂環族基としては、例えば、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、2-メチルシクロヘキシル基、3-メチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-クロロシクロヘキシル基、4- $\alpha$ -ブチルシクロヘキシル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、アダマンチル基、2-メチルアダマンチル基、トリシクロデカニル基等を挙げることができる。

【0016】また、 $\text{R}^2$  の置換されてもよい炭素数6～20の1価の芳香族基としては、例えば、フェニル基、 $o$ -トリル基、 $m$ -トリル基、 $p$ -トリル基、4-クロロフェニル基、4- $\alpha$ -ブチルフェニル基、1-ナフチル基、ベンジル基等を挙げることができる。

【0017】さらに、酸により解離してフェノール性水酸基を生成する繰返し単位としては、例えば、 $p$ -1-メトキシエトキシスチレン、 $p$ -1-エトキシエトキシスチレン等のアセタール基で保護されたヒドロキシスチレン類や、 $\alpha$ -ブトキシスチレン、 $\alpha$ -ブトキシカルボニルオキシスチレン等の重合性不飽和結合が開裂した単位等を挙げることができる。

【0018】重合体（A）は、その酸解離性繰返し単位中の酸解離性官能基が酸により解離して酸性官能基を生成するとともに、この解離により酸解離物質を生成し、例えば繰返し単位（1）が2-ベンジルプロピル（メタ）アクリレートに由来する繰返し単位の場合、2-ベンジルプロペンを生成する。この酸解離物質の1気圧における沸点（以下、単に「沸点」という。）が室温以下の場合、メッキ造形物を製造する際のパターン形状に悪影響を与えるおそれがある。一般に、レジスト被膜の厚さが集積回路素子の回路を形成する場合のように1～2  $\mu\text{m}$ 程度であるときには、沸点が20℃を下回るような酸解離物質であっても、PEBの過程でガス成分としてレジスト被膜中を透過してしまい、パターン形状に実際上影響を与えない。しかし、パンプなどを製造するためのレジスト被膜では、厚さを20  $\mu\text{m}$ 以上に厚くしなければならぬ場合があり、発生したガス成分がレジスト被膜内に滞留して、大きな気泡を形成し、現像した際に

パターン形状が著しく損なわれるおそれがある。このため、酸解離物質が低沸点、特に沸点が20℃未満の場合、レジスト被膜の厚さが20μmを超えるような用途には使用が困難である。

【0019】したがって、重合体(A)における酸解離性繰返し単位としては、生成される酸解離物質の沸点が20℃以上である単位、より具体的には、1, 1-ジメチル-3-オキソブチル(メタ)アクリレートの重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位、繰返し単位(1)等がさらに好ましく、特に、1, 1-ジメチル-3-オキソブチル(メタ)アクリレートあるいは2-ベンジルプロピル(メタ)アクリレートの重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位が好ましい。重合体(A)中の1, 1-ジメチル-3-オキソブチル(メタ)アクリレート単位から生成される酸解離物質は4-メチル-4-ペンテン-2-オンで、その沸点は約130℃であり、また2-ベンジルプロピルの沸点は約170℃である。重合体(A)において、酸解離性繰返し単位は、単独または2種以上を組み合わせ存在することができる。

【0020】重合体(A)は、さらに、単量体(I)以外の共重合可能なラジカル重合性単量体(以下、「単量体(II)」という。)の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位(以下、「他の繰返し単位」という。)を含有することができる。単量体(II)としては、例えば、 $\alpha$ -ヒドロキシスチレン、 $m$ -ヒドロキシスチレン、 $p$ -ヒドロキシスチレン、 $p$ -イソプロペニルフェノール、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン等の芳香族ビニル化合物、 $N$ -ビニルピリドン、 $N$ -ビニルカプロラクタム等のヘテロ原子含有脂環式ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノ基含有ビニル化合物；1,3-ブタジエン、イソプレン等の共役ジオレフィン類；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル化合物；アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基含有ビニル化合物；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 $n$ -プロピル(メタ)アクリレート、 $n$ -ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類などを挙げることができる。

【0021】これらの単量体(II)のうち、p-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メ

タ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等が好ましい。単量体(II)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0022】重合体（Ａ）中における酸解離性繰返し単位と他の繰返し単位との比率は、本発明の所期の効果を損なわない範囲であれば特に限定されるものではないが、酸解離性繰返し単位／他の繰返し単位（重量比）が、通常、 $5/95 \sim 100/0$ 、好ましくは $10/90 \sim 90/10$ 、さらに好ましくは $20/80 \sim 80/20$ である。この場合、酸解離性繰返し単位の含有率が５重量％未満では、生成される酸性官能基の割合が低くなり、得られる重合体のアルカリ性現像液に対する溶解性が低下してパターン形成が困難になるおそれがある。

【0023】重合体(A)は、例えば、(i) 単量体(I)を、好ましくは単量体(II)と共に、直接重合する方法、(ii) 単量体(I)とp-アセトキシスチレンとを、場合により単量体(II)と共に、共重合したのち、塩基性条件下で加水分解を行って、重合体中のアセトキシ基をヒドロキシル基に変換する方法、(iii) p-tert-ブトキシスチレンを重合したのち、酸性条件下で加水分解を行って、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)に変性し、その後ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のヒドロキシル基を少なくとも部分的に、例えばtert-ブトキシカルボニルオキシ基、1-エトキシエトキシ基等で保護する方法等により製造することができる。前記(i)～(iii)の方法における重合は、通常のラジカル重合開始剤を使用し、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法等の適宜の重合方法によって実施することができるが、特に溶液重合法が好ましい。

【0024】前記ラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物や、ベンゾイルペルオキシド、ラウリルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシド等の有機過酸化化物などを挙げることができる。また、前記溶液重合法に用いられる溶媒としては、使用される単量体成分と反応せず、生成する重合体を溶解するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、メタノール、エタノール、*n*-ヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、 $\gamma$ -ブチrolacton等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用すること

ができる。なお、重合体(A)が溶液重合法により製造された場合、得られる重合体溶液をそのままポジ型感放射線性樹脂組成物の調製に供してもよく、あるいは重合体溶液から重合体(A)を分離してポジ型感放射線性樹脂組成物の調製に供してもよい。また、前記(i)～(iii)の方法における重合に際しては、必要に応じて、例えばメルカプタン化合物、ハロゲン炭化水素等の分子量調節剤を使用することができる。

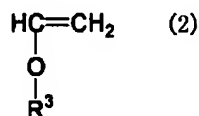
【0025】重合体(A)の分子量は、単量体組成、ラジカル重合開始剤、分子量調節剤、重合温度などの重合条件を適切に選択することにより調節することができるが、ポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)で、通常、5,000～200,000、好ましくは7,000～100,000である。この場合、重合体(A)のMwが5,000未満では、強度が低下して、樹脂膜のメッキ耐性が不十分となるおそれがあり、一方200,000を超えると、重合体の露光後のアルカリ溶解性が低下して、微細パターンの形成が困難になる傾向がある。本発明において、重合体(A)は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0026】(B)ポリ(ビニル低級アルキルエーテル)

本発明に用いられるポリ(ビニル低級アルキルエーテル)は、下記一般式(2)で表されるビニル低級アルキルエーテルの単独または2種以上の混合物を重合することにより得られる(共)重合体からなる。

【0027】

【化2】



〔一般式(2)において、R<sup>3</sup>は炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。〕

【0028】一般式(2)において、炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、i-ブチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。本発明において、特に好ましいポリ(ビニル低級アルキルエーテル)は、ポリ(ビニルメチルエーテル)である。

【0029】ビニル低級アルキルエーテルの重合は、カチオン重合触媒の存在下、適当な溶媒中で、常法により実施することができる。前記カチオン重合触媒としては、例えば、硫酸、塩酸、臭化水素酸、りん酸、クロロスルホン酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸等のプロトン酸類；塩化アルミニウム、臭化アルミニ

ウム、ふっ化ホウ素、四塩化チタン、四塩化錫等の酸性ハロゲン化金属類や、これらの酸性ハロゲン化金属と水、アルコール、ハロゲン化水素、ハロゲン化アルキル等の共触媒との混合物；トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルクロロアルミニウム、エチルジクロロアルミニウム等の有機金属化合物や、これらの有機金属化合物と水、エーテル等の共触媒との混合物等を挙げることができる。これらのカチオン重合触媒は、単独または2種以上を混合して使用することができる。また、前記溶媒としては、例えば、重合体(A)を製造する溶液重合法について例示した溶媒のうち、カチオン重合条件下で安定な、あるいはカチオン重合の共触媒ともなりうる溶媒を挙げることができる。

【0030】ポリ(ビニル低級アルキルエーテル)のMwは、好ましくは1,000～200,000、さらに好ましくは10,000～100,000である。ポリ(ビニル低級アルキルエーテル)は、その重合度により、室温で流動性を有するものから柔軟な樹脂状のものまでがあり、これらは適宜選択して使用される。

【0031】本発明において、ポリ(ビニル低級アルキルエーテル)は、単独または2種以上を混合して使用することができる。ポリ(ビニル低級アルキルエーテル)の使用量は、重合体(A)とポリ(ビニル低級アルキルエーテル)との合計を100重量部としたときに、好ましくは5～60重量部、さらに好ましくは10～50重量部である。この場合、ポリ(ビニル低級アルキルエーテル)の使用量が5重量部未満では、厚膜のメッキ造形物を製造する際のメッキ後の水洗・乾燥過程で、鑄型となるレジストパターンにクラックが発生することがあり、好ましくなく、一方60重量部を超えると、パターンを形成するための現像時に、露光部と未露光部とのコントラストが低下して、パターン形状が損なわれるおそれがある。

#### 【0032】酸発生剤(C)

本発明に用いられる感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(C)」という。)は、露光により酸を発生する化合物であり、この酸の作用により重合体(A)中に存在する酸解離性官能基が解離して、例えばカルボキシ基、フェノール性水酸基等の酸性官能基が生成し、その結果、ポジ型感放射線性樹脂組成物から形成された樹脂膜の露光部がアルカリ性現像液に易溶性となり、ポジ型のパターンを形成することができる。酸発生剤(C)としては、例えば、オニウム塩化合物(但し、チオフェニウム塩化合物を含む。)、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物等を挙げることができる。以下、これらの化合物の具体例を示す。

#### 【0033】オニウム塩化合物

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピ

リジニウム塩等を挙げることができる。好ましいオニウム塩化合物の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチルフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、4-メチルフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、4-メチルフェニル・ジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、4-メチルフェニル・ジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、4-メチルフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、4,7-ジ-n-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

#### 【0034】ハロゲン含有化合物

ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。好ましいハロゲン含有化合物の具体例としては、1,10-ジブromo-n-デカン、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタンや、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-メチルフェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、スチリル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体などを挙げることができる。

#### ジアゾケトン化合物

ジアゾケトン化合物としては、例えば、1,3-ジケトン-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。好ましいジアゾケトン化合物の具体例としては、フェノール類の1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル化物、フェノール類の1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル化物等を挙げることができる。

#### スルホン化合物

スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンや、これらの化合物の $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。好ましいスルホン化合物の具体例としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができる。

#### スルホン酸化合物

スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。好ましいスルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフルオロメタンスルホネート、o-ニトロベンジルトリフルオロメタンスルホネート、o-ニトロベンジルー-p-トルエンスルホネート等を挙げることができる。

#### 【0035】スルホンイミド化合物

好ましいスルホンイミド化合物の具体例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

【0036】N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N



-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.1.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.1.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド等を挙げることができる。

#### 【0037】ジアゾメタン化合物

好ましいジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-1,1-ジメチルエチルスルホニルジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

【0038】これらの酸発生剤(C)のうち、さらに好ましくは、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、4,7-ジ-n-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート等であり、特に、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4,7-ジ-n-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート等である。本発明において、酸発生剤(C)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0039】酸発生剤(C)の使用量は、レジストとしての感度、解像性、パターン形状等を確保する観点から、重合体(A)とポリ(ビニル低級アルキルエーテル)との合計を100重量部としたときに、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.3~10重量部である。この場合、酸発生剤(C)の使用量が0.1重量部未満では、感度、解像性が低下する傾向があり、一方20重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、パターン形状が劣化する傾向がある。

#### 【0040】酸拡散制御剤

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、酸発生剤(C)から発生する酸の樹脂膜中における拡散を抑制し、未露光部における好ましくない化学反応を抑制する作用等を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光からPEBまでの引き置き時間の変動によるパターンの線幅変化を抑えるこ

とができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。酸拡散制御剤としては、メッキ造形物の製造工程における露光や加熱により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

【0041】前記含窒素有機化合物としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、8-オキシキノリン、アクリジン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、2,4,6-トリ(2-ピリジル)-s-トリアジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。これらの含窒素有機化合物のうち、特に、2,4,6-トリ(2-ピリジル)-s-トリアジンが好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0042】酸拡散制御剤の使用量は、重合体(A)とポリ(ビニル低級アルキルエーテル)との合計を100重量部としたときに、通常、15重量部以下、好ましくは0.001~10重量部、さらに好ましくは0.005~5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の使用量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の使用量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

#### 【0043】他のアルカリ可溶性樹脂

また、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、場合により、重合体(A)およびポリ(ビニル低級アルキルエーテル)以外のアルカリ可溶性樹脂(以下、「他のアルカリ可溶性樹脂」という。)を添加することができる。他のアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシ基等の酸性官能基を1種以上有する、アルカリ性現像液に可溶な樹脂である。このようなアルカリ可溶性樹脂を添加することにより、ポジ型感放射線性樹脂組成物から形成した樹脂膜のアルカリ性現像液への溶解速度の制御がより容易となる結果、現像性をさらに向上させる

ことができる。

【0044】他のアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ性現像液に可溶である限り特に限定されるものではないが、好ましい他のアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*p*-イソプロペニルフェノール、*p*-ビニル安息香酸、*p*-カルボキシメチルスチレン、*p*-カルボキシメトキシスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、ケイ皮酸等の酸性官能基を有する少なくとも1種の単量体の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位を含有する付加重合系樹脂や、ノボラック樹脂に代表される酸性官能基を有する縮合系繰返し単位を含有する重縮合系樹脂等を挙げることができる。アルカリ可溶性の付加重合系樹脂は、前記酸性官能基を有する単量体の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、1種以上の他の繰返し単位をさらに含有することもできる。

【0045】前記他の繰返し単位としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*o*-ビニルトルエン、*m*-ビニルトルエン、*p*-ビニルトルエン、無水マレイン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、*N*-ビニルアニリン、*N*-ビニル- $\epsilon$ -カプロラクタム、*N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルイミダゾール等の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる。

【0046】アルカリ可溶性の付加重合系樹脂としては、樹脂膜としたときの放射線の透過性が高く、またドライエッチング耐性にも優れるという観点から、特に、ポリ(*p*-ヒドロキシスチレン)、*p*-イソプロペニルフェノールの共重合体等が好ましい。アルカリ可溶性の付加重合系樹脂のMwは、通常、1,000~200,000、好ましくは5,000~50,000である。

【0047】また、アルカリ可溶性の重縮合系樹脂は、酸性官能基を有する縮合系繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の縮合系繰返し単位をさらに含有することもできる。このような重縮合系樹脂は、例えば、1種以上のフェノール類と1種以上のアルデヒド類とを、場合により他の縮合系繰返し単位を形成しうる重縮合成分と共に、酸性触媒または塩基性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で(共)重縮合することによって製造することができる。前記フェノール類としては、例えば、*o*-クレゾール、*m*-クレ

ゾール、*p*-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等を挙げることができ、また前記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等を挙げることができる。アルカリ可溶性の重縮合系樹脂のMwは、通常、1,000~100,000、好ましくは2,000~50,000である。これらの他のアルカリ可溶性樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。他のアルカリ可溶性樹脂の使用量は、重合体(A)とポリ(ビニル低級アルキルエーテル)との合計を100重量部としたときに、通常、200重量部以下である。

#### 【0048】界面活性剤

また、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を添加することができる。前記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアрилエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン*n*-オクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン*n*-ノニルフェノールエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の使用量は、重合体(A)とポリ(ビニル低級アルキルエーテル)との合計を100重量部としたときに、通常、2重量部以下である。

#### 【0049】他の添加剤

さらに、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物に配合可能な他の添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、増感剤、分散剤、可塑剤、保存安定性を高めるための熱重合禁止剤、酸化防止剤等を挙げることができ、中でも紫外線吸収剤は、露光時の散乱光の未露光部への回り込みによる光反応を阻止する作用があるために有用である。このような紫外線吸収剤としては、露光に使用される紫外線の波長域で高い吸光係数を有する化合物が好ましい。また、有機顔料も同様の目的に使用することができる。

#### 【0050】(D)有機溶剤

本発明に用いられる有機溶剤としては、例えば、前記重合体(A)を製造する溶液重合法について例示した溶媒のほか、ジメチルスルホキシド、アセトニルアセトン、イソホロン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。有機溶剤の使用量は、ポジ型感放射線性樹脂組成物の塗布方法、製造されるメッキ造形物の用途等を考慮して調整することができ、組成物を均

一に混合させることができれば特に限定されないが、重合体(A)とポリ(ビニル低級アルキルエーテル)との合計を100重量部としたときに、好ましくは20~400重量部、さらに好ましくは50~300重量部である。

【0051】本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、特に、例えば集積回路素子のパンプあるいは配線等のメッキ造形物の製造に好適に使用することができる。また、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、支持体フィルム上に塗布して乾燥したのち、該支持体フィルムを剥離することにより樹脂膜とし、このポジ型感放射線性樹脂膜を前記と同様のメッキ造形物の製造に好適に使用することができる。この場合、ポジ型感放射線性樹脂組成物を支持体フィルム上に塗布する方法としては、例えば、スピンコート法、ロールコート法、スクリーン印刷、アPLICエーター法等を挙げることができる。なお、支持体フィルムの材料は、特に限定されるものではなく、所要の強度を有する限り適宜のものを使用することができる。

【0052】以下、本発明のメッキ造形物の製造方法について説明する。本発明におけるポジ型感放射線性樹脂組成物を用いるメッキ造形物の製造方法(以下、「製造方法(1)」という。)は、(イ)ポジ型感放射線性樹脂組成物を、表面に導電層を有する基板上に塗布したのち乾燥して樹脂膜を形成する工程、(ロ)該樹脂膜に所定の形状に露光後加熱し、さらに現像してパターンを形成する工程、(ハ)基板上に形成された該パターンを鋳型とし所定厚さに電解メッキしてメッキ造形物を形成する工程、(ニ)基板から樹脂膜部分を剥離する工程、および(ホ)基板のメッキ造形物を形成した領域以外の導電層を除去する工程を経ることからなる。

【0053】また、本発明におけるポジ型感放射線性樹脂膜を用いるメッキ造形物の製造方法(以下、「製造方法(2)」という。)は、(イ)ポジ型感放射線性樹脂膜を、表面に導電層を有する基板上に積層する工程、(ロ)積層された樹脂膜に所定の形状に露光後加熱し、さらに現像してパターンを形成する工程、(ハ)基板上に形成された該パターンを鋳型とし所定厚さに電解メッキしてメッキ造形物を形成する工程、(ニ)基板から樹脂膜部分を剥離する工程、および(ホ)基板のメッキ造形物を形成した領域以外の導電層を除去する工程を経ることからなる。

【0054】製造方法(1)および製造方法(2)において、基板としては、例えば、ソーダガラス、石英ガラス、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム-ヒ素、ガリウム-リン等を挙げることができる。また、基板の表面に導電層を形成するために使用される導電材料としては、例えば、アルミニウム、銅、銀、金、パラジウムや、これらの2種以上の

合金(例えばパラジウム-金)等を挙げることができる。基板表面の導電層は、前記導電材料を例えばスパッタ法により処理することにより形成することができる。導電層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常、200~10,000Å、好ましくは500~2,000Å程度である。

【0055】製造方法(1)において、ポジ型感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布する方法としては、例えば、スピンコート法、ロールコート法、スクリーン印刷、アPLICエーター法等を挙げることができる。また、製造方法(2)において、ポジ型感放射線性樹脂膜を基板上に積層する方法としては、例えば、接着法、ロール法、プレス法等を挙げることができる。製造方法(1)および製造方法(2)における樹脂膜の厚さは、メッキ造形物の用途により変わり、例えば、パンプの場合、通常、20~100μm、好ましくは20~80μm、さらに好ましくは20~50μmであり、また配線の場合、通常、1~30μm、好ましくは3~30μm、さらに好ましくは5~20μmである。

【0056】露光に用いる放射線としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、g線ステッパ、i線ステッパ等からの紫外線；KrFエキシマーレーザーあるいはArFエキシマーレーザー等に代表される遠紫外線のほか、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線などを挙げることができる。就中、波長が150~500μmの範囲内にある放射線が好ましい。露光量は、放射線の種類、組成物の組成、樹脂膜の厚さ等によって異なるが、例えば高圧水銀灯からの紫外線の場合、通常、1,000~20,000J/m<sup>2</sup>程度である。露光後は、重合体(A)中の酸解離性官能基の解離を促進するため、PEBを行う。その処理条件は、組成物の組成、樹脂膜の厚さ等によって異なるが、通常、70~120℃、好ましくは100~120℃で、30秒~10分程度である。

【0057】その後、アルカリ性現像液により現像して、露光部を溶解、除去することにより、所定形状のパターンを形成する。アルカリ性現像液により現像法としては、例えば、シャワー現像法、スプレー現像法、浸漬現像法、パドル現像法等を挙げることができる。現像時間は、通常、常温で1~30分程度である。前記アルカリ性現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン等のアルカリ性化合物を、濃度が例えば1~10重量%になるように水に溶解したアルカリ性水溶液を挙げることができる。前記アルカリ性水溶液には、例えばメタノール

ル、エタノール等の有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ性現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0058】現像後、基板上に形成されたパターンを鋳型として、所定厚さに電解メッキすることにより、メッキ造形物を形成する。電解メッキに際しては、パターン表面とメッキ液との親和性を高めるため、樹脂膜から形成されたパターンを、例えば酸素プラズマによるアッシング処理等の親水化処理しておくことが好ましい。電解メッキに使用されるメッキ液としては、例えば、前記導電層について例示した金属や合金と同様の成分を含むものを挙げることができる。電解メッキの条件は、メッキ液の組成等により異なるが、例えば金メッキの場合、温度が、通常、40～70℃、好ましくは55～70℃程度であり、電流密度が、通常、0.1～1A/dm<sup>2</sup>、好ましくは0.2～0.8A/dm<sup>2</sup>程度である。メッキ後は、水洗して乾燥したのち、パターンの状態、メッキ造形物の厚さや状態等を観察し、必要に応じて再び電解メッキを行う。

【0059】メッキ造形物の厚さは、その用途により変わり、例えば、パンプの場合、通常、5～50μm、好ましくは10～30μm、さらに好ましくは15～25μmであり、また配線の場合、通常、1～30μm、好ましくは3～20μm、さらに好ましくは5～15μmである。

【0060】その後、基板から樹脂膜部分を剥離する。樹脂膜部分の剥離方法としては、例えば20～80℃にて攪拌している剥離液に、基板を例えば1～10分間程度浸漬する方法等を挙げることができる。前記剥離液としては、例えば、ジメチルスルホキシドとN、N-ジメチルホルムアミドの混合溶液等を使用することができる。樹脂膜部分の剥離後、基板上のメッキ造形物を形成した領域以外の導電層を、例えばウェットエッチング法等により除去することにより、所定のメッキ造形物を得る。さらに、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびポジ型感放射線性樹脂膜は、薄膜用レジスト、製版材料、光成型用材料等としても有用である。

【0061】以下、実施例を挙げて本発明の実施の形態をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制約されるものではない。以下において、部および％は、特記しない限り重量基準である。

#### 〈重合体(A)の合成〉

##### 合成例1

p-アセトキシスチレン71g、2-ベンジル-2-プロピルアクリレート23gおよびスチレン6gをジオキサン150gと混合して均一溶液とした。この溶液を30分間窒素ガスによりバブリングしたのち、AIBN4.5gを添加し、窒素ガスによるバブリングを継続しつつ、反応温度を70℃に維持して、7時間重合した。重合終了後、反応溶液を多量のヘキサンと混合して、生

成した重合体を凝固させた。次いで、重合体をジオキサンに再溶解したのち、再度ヘキサンにより凝固させる操作を数回繰り返して、未反応モノマーを除去し、減圧下50℃で乾燥して、白色の重合体を得た。得られた重合体を、プロピレングリコールモノメチルエーテル500gに溶解したのち、25%アンモニア水溶液50gを添加し、80℃で5時間攪拌して、加水分解を行った。次いで、反応溶液を0.2%酢酸水溶液中に投入して、重合体を凝固させたのち、水洗し、減圧下50℃で乾燥して、白色の重合体を得た。この重合体は、Mwが10,000であり、元素分析の結果、p-ヒドロキシスチレン、2-ベンジル-2-プロピルアクリレートおよびスチレンの共重合重量比が、70:10:20であった。この重合体を、重合体A-1とする。

##### 【0062】合成例2

p-イソプロペニルフェノール35gおよび2-ベンジル-2-プロピルアクリレート65gをジオキサン150gと混合して均一溶液とした。この溶液を30分間窒素ガスによりバブリングしたのち、AIBN4.5gを添加し、窒素ガスによるバブリングを継続しつつ、反応温度を70℃に維持して、7時間重合した。重合終了後、反応溶液を多量のヘキサンと混合して、生成した重合体を凝固させた。次いで、重合体をジオキサンに再溶解したのち、再度ヘキサンにより凝固させる操作を数回繰り返して、未反応モノマーを除去し、減圧下50℃で乾燥して、白色の重合体を得た。この重合体は、Mwが16,000であり、元素分析の結果、p-イソプロペニルフェノールおよび2-ベンジル-2-プロピルアクリレートの共重合重量比が、35:65であった。この重合体を、重合体A-2とする。

##### 【0063】合成例3

単量体として、p-イソプロペニルフェノール30g、2-ベンジル-2-プロピルアクリレート20gおよびイソボルニルアクリレート50gを使用した以外は、合成例2と同様にして、白色の重合体を得た。この重合体は、Mwが19,000であり、元素分析の結果、p-イソプロペニルフェノール、2-ベンジル-2-プロピルアクリレートおよびイソボルニルアクリレートの共重合重量比が、30:20:50であった。この重合体を重合体A-3とする。

##### 【0064】合成例4

単量体として、p-イソプロペニルフェノール45g、2-ベンジル-2-プロピルアクリレート35gおよびエチルアクリレート20gを使用した以外は、合成例2と同様にして、白色の重合体を得た。この重合体は、Mwが15,000であり、元素分析の結果、p-イソプロペニルフェノール、2-ベンジル-2-プロピルアクリレートおよびエチルアクリレートの共重合重量比が、45:35:20であった。この重合体を、重合体A-4とする。

## 【0065】合成例5

単量体として、p-イソプロペニルフェノール40g、2-ベンジル-2-プロピルアクリレート30g、2-ヒドロキシプロピルアクリレート10gおよびベンジルアクリレート20gを使用した以外は、合成例2と同様にして、白色の重合体を得た。この重合体は、Mwが16,000であり、元素分析の結果、p-イソプロペニルフェノール、2-ベンジル-2-プロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートおよびベンジルアクリレートの共重合重量比が、40:30:10:20であった。この重合体を、重合体A-5とする。

## 【0066】合成例6

単量体として、p-イソプロペニルフェノール37g、2-ベンジル-2-プロピルアクリレート28g、2-ヒドロキシプロピルアクリレート5gおよびイソボルニルアクリレート30gを使用した以外は、合成例2と同様にして、白色の重合体を得た。この重合体は、Mwが17,000であり、元素分析の結果、p-イソプロペニルフェノール、2-ベンジル-2-プロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートおよびイソボルニルアクリレートの共重合重量比が、37:28:5:30であった。この重合体を、重合体A-6とする。

## 【0067】

## 【実施例】実施例1~10および比較例1~2

表1に示す各成分を混合して、均一溶液としたのち、孔径3 $\mu$ mのテフロン（登録商標）製メンブレンフィルターでろ過して、各樹脂組成物を調製し、下記の要領で、パターンニング基板およびメッキ基板を作製して、各種評価を行った。評価結果を、表2に示す。

## 【0068】金スパッタ基板の作製

直径4インチのシリコンウエハー基板上に、クロムを厚さが約500Åとなるようにスパッタリングしたのち、その上に、金を厚さが1,000Åとなるようにスパッタリングして、導電層を形成した。以下、この導電層を形成した基板を、「金スパッタ基板」という。

## 【0069】パターンの形成

金スパッタ基板にスピンコーターを用いて、各樹脂組成物を塗布したのち、ホットプレート上にて、90℃で5分間加熱して、厚さ25 $\mu$ mの樹脂膜を形成した。次いで、パターンマスクを介し、超高圧水銀灯（OSRAM社製HBO、出力1,000W）を用いて、1,000~3,000J/m<sup>2</sup>の紫外線を露光した。露光量は、照度計（株）オーク製作所製UV-M10（照度計）にプローブUV-35（受光器）をつないだものにより確認した。露光後、ホットプレート上にて、100℃で5分間PEBを行った。次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、室温で1分間浸漬して現像したのち、流水洗浄し、窒素ブローして、パターンを形成した。以下、このパターン

を形成した基板を、「パターンニング基板」という。

## 【0070】メッキ造形物の形成

パターンニング基板に対して、電解メッキの前処理として、酸素プラズマによるアッシング処理（出力200W、酸素流量200ミリリットル、処理時間2分）を行って、親水化処理を行った。次いで、この基板をノンシアン金メッキ液（エヌ・イー・ケムキャット（株）製、商品名ECF88K）2リットル中に浸漬し、メッキ浴温度60℃、電流密度0.5A/dm<sup>2</sup>に設定して、約60分間電解メッキを行い、厚さ19~20 $\mu$ mのバンブ用メッキ造形物を形成した。次いで、流水洗浄し、窒素ガスにてブローして乾燥したのち、室温にて、ジメチルスルホキシドとN,N-ジメチルホルムアミドの混合溶液（重量比=50:50）中に5分間浸漬して、樹脂膜部分を剥離し、さらに基板上のメッキ造形物を形成した領域以外の導電層をウェットエッチングにより除去することにより、メッキ造形物を有する基板を得た。以下、このメッキ造形物を有する基板を、「メッキ基板」という。

## 【0071】評価

## (1) 感度

金スパッタ基板に、マスク設計寸法で40 $\mu$ mピッチのパターン（30 $\mu$ m幅抜きパターン/10 $\mu$ m幅残しパターン）を形成したとき、抜きパターンの底部の寸法が30 $\mu$ mになる露光量を最適露光量とし、この最適露光量より評価した。

## (2) 解像度

マスク設計寸法で40 $\mu$ mピッチの2種のパターン（30 $\mu$ m幅抜きパターン/10 $\mu$ m幅残しパターン、32 $\mu$ m幅抜きパターン/8 $\mu$ m幅残しパターン）を別々に形成した2枚のパターンニング基板を、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡にて観察し、下記の基準で評価した。

○： 32 $\mu$ m幅抜きパターン/8 $\mu$ m幅残しパターンが解像できる。

△： 30 $\mu$ m幅抜きパターン/10 $\mu$ m幅残しパターンは解像できるが、32 $\mu$ m幅抜きパターン/8 $\mu$ m幅残しパターンが解像できない。

×： 40 $\mu$ mピッチのパターンが解像できないかあるいは再現性よく解像できない。

## 【0072】(3) クラック耐性

パターンニング基板に対して、前記メッキ造形物の形成と同様にして、バンブ用メッキ造形物を形成したのち、流水洗浄し、窒素ガスにてブローして乾燥した基板（樹脂膜部分を剥離していない基板）を、室温23℃および湿度約45%に保持したクリーンルーム内に放置して、3時間後および24時間後に、光学顕微鏡にて基板表面を観察し、下記の基準で評価した。ここで、「残しパターン」は、レジストパターンに相当するものである。

○： 24時間後も、残しパターン中にクラックが発生しない。

△： 3時間後は、残しパターン中にクラックが発生しないが、24時間後に、残しパターン中にクラックが発生する。

×： 3時間後に、残しパターン中にクラックが発生する。

#### (4) パターンの寸法忠実性

マスク寸法で40 $\mu$ mピッチのパターン(30 $\mu$ m幅抜きパターン/10 $\mu$ m幅残しパターン)を形成したパターンニング基板を、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡にて観察し、抜きパターンの頂部寸法(Wt)と底部寸法(Wb)を測定して、マスク寸法(30 $\mu$ m)に対するパターンの寸法忠実性を評価した。

#### 【0073】(5) メッキの形状

マスク寸法で40 $\mu$ mピッチのパターン(30 $\mu$ m幅抜きパターン/10 $\mu$ m幅残しパターン)を形成したパターンニング基板にメッキ造形物を形成したメッキ基板を、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡にて観察し、下記の基準で評価した。

○： メッキの形状が、樹脂膜から形成されたパターン形状を忠実に転写しており、こぶ状の異常突出は認められない。

×： メッキの形状が、樹脂膜から形成されたパターン形状を忠実に転写せず、こぶ状の異常突出が認められる。

#### (6) メッキの寸法忠実性

マスク寸法で40 $\mu$ mピッチのパターン(30 $\mu$ m幅抜きパターン/10 $\mu$ m幅残しパターン)を形成したパタ

ーニング基板にメッキ造形物を形成したメッキ基板を、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡にて観察し、メッキ部分の頂部寸法(Wt)と底部寸法(Wb)を測定して、マスク寸法(30 $\mu$ m)に対するメッキの寸法忠実性を評価した。

【0074】表1において、重合体(A)以外の成分は、次のとおりである。

ポリ(ビニルメチルエーテル)

B-1： ポリ(ビニルメチルエーテル)(Mw=50,000)のメタノール溶液(東京化成工業(株)製、濃度50重量%)を、ロータリーエバポレーターを用いて、2-ヒドロキシプロピオン酸エチルに溶剤置換して、濃度50重量%の溶液として使用した。

酸発生剤(C)

C-1： 4,7-ジ-n-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート

C-2： 4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

(D)有機溶剤

D-1： 乳酸エチル

D-2： プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

酸拡散制御剤

E-1： 2,4,6-トリ(2-ピリジル)-s-トリアジン

【0075】

【表1】

表 1

	重合体(A) (部)	ポリ(ビニルメチルエーテル) (部)	酸発生剤(C) (部)	酸拡散制御剤 (部)	有機溶剤 (部)
実施例1	A-1 (80)	B-1 (20)	C-1 (1)	—	D-1 (150)
実施例2	A-1 (70)	B-1 (30)	C-1 (1)	—	D-1 (150)
実施例3	A-1 (80)	B-1 (20)	C-2 (1)	—	D-1 (150)
実施例4	A-1 (80)	B-1 (20)	C-1 (1)	—	D-2 (150)
実施例5	A-1 (80)	B-1 (20)	C-1 (1)	E-1 (0.1)	D-1 (150)
実施例6	A-2 (80)	B-1 (20)	C-1 (1)	—	D-1 (150)
実施例7	A-3 (80)	B-1 (20)	C-1 (1)	—	D-1 (150)
実施例8	A-4 (80)	B-1 (20)	C-1 (1)	—	D-1 (150)
実施例9	A-5 (80)	B-1 (20)	C-1 (1)	—	D-1 (150)
実施例10	A-6 (80)	B-1 (20)	C-1 (1)	—	D-1 (150)
比較例1	A-1 (100)	—	C-1 (1)	—	D-1 (150)
比較例2	A-2 (100)	—	C-1 (1)	—	D-1 (150)

【0076】

【表2】

表 2

	感度 (J/m) <sup>2</sup>	解像度	パターンの 寸法忠実性 Wt/Wb (μm)	クラック 耐性	メッキの 形状	メッキの 寸法忠実性 Wt/Wb (μm)
実施例 1	2,000	○	30.3/29.5	○	○	30.7/30.2
実施例 2	2,000	○	31.3/29.2	○	○	31.8/29.8
実施例 3	2,000	○	31.1/29.3	○	○	31.3/29.9
実施例 4	2,000	○	31.6/29.4	○	○	31.9/30.1
実施例 5	3,000	○	30.2/29.7	○	○	30.8/30.4
実施例 6	1,000	○	30.5/29.7	○	○	30.9/30.3
実施例 7	5,000	○	32.0/29.2	○	○	32.5/29.9
実施例 8	2,000	○	31.1/29.5	○	○	32.5/30.7
実施例 9	2,000	○	30.3/29.1	○	○	32.1/29.8
実施例 10	5,000	○	31.4/29.8	○	○	32.0/30.4
比較例 1	2,000	○	30.3/29.7	×	○	30.5/30.0
比較例 2	2,000	○	31.0/29.4	×	○	31.2/29.8

## 【0077】

【発明の効果】本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、電解メッキの鋳型となるパターンをマスク寸法に忠実に形成できるとともに、電解メッキ段階でも、鋳型となるパターンの形状を忠実に転写し、かつマスク寸法に忠実なメッキ造形物を形成できる。しかも、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、メッキ中およびメッキ後

の水洗・乾燥によってもレジストパターンにクラックを生じることがなく、かつ感度、解像度等にも優れている。したがって、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、集積回路素子におけるバンプあるいは配線等の厚膜のメッキ造形物の製造に極めて好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト' (参考)
G 0 3 F 7/004	5 1 2	G 0 3 F 7/004	5 1 2
	7/033		7/033
	7/38		5 1 1
	7/40		5 2 1
	7/42		7/42
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

(72)発明者 岩永 伸一郎  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA02 AB11 AB16  
AC01 AD03 BE00 BG00 CB06  
CB55 CC03 DA30 EA08 FA03  
FA12 FA17 FA43 FA48  
2H096 AA25 BA11 BA20 CA16 EA02  
FA01 GA08 HA27 JA04 LA13  
LA16  
4F071 AA22X AA30 AA33 AA33X  
AA76X AC03 AC12 AC13  
AC14 AE03 AH19 BA02 BB02  
BB12 BC02  
4J002 BC08W BC09W BC12W BE04X  
BG01W BG04W BG05W BG07W  
BJ00W BL01W BL02W BQ00W  
EB096 EB126 EQ016 EU186  
EV236 EV246 EV266 EV296  
EW056 EY016 FD156 GP03